

## SYNTHESE D'ACYLUREES ET COMPOSITION COMPORTANT DES ACYLUREES

La présente invention a pour objet des compositions comportant des acylurées et un procédé pour obtenir de telles compositions : il vise également un procédé amélioré conduisant à des oligomères à base de biuret.

Pour replacer la présente invention dans le contexte industriel et sémantique il convient de procéder à un certain nombre de rappel et de préciser ou remémorer un certain nombre de définition.

Dans leur majorité, les compositions polyisocyanates sont le plus souvent formées de dérivés issus d'oligocondensation de molécule(s) unitaire(s) di-, tri, voire tétra isocyanate.

Un tel type de molécule est qualifié de « monomères » et est susceptible d'être obtenues par phosgénation d'une diamine primaire, éventuellement porteuse d'une, voire de deux, autres fonctions amine primaire. Ainsi une telle molécule contient un motif constitué d'une chaîne carbonée porteuse d'au moins deux azotes (provenant de la diamine à phosgéner), motif que l'on désignera par « motif di-amino » dans la suite de la description. Le motif di-amino sert ici de vestiges ou de trace de l'existence passée ou présente d'un monomère isocyanate : ainsi le motif di-amino est de structure



où R représente un radical hydrocarboné qui est le reste d'un monomère isocyanate après ignorance de deux fonctions isocyanates. Bien entendu R ne présente aucune des fonctions créées lors de l'oligomérisation d'une fonction isocyanate, à savoir les fonctions carbamate, urée (y compris biuret), allophanate, biuret et celles qui sont mentionnées à l'occasion de la description des oligocondensation (y compris oligomérisation). La masse moléculaire de -R- est au plus égale à 200. R peut comporter un autre groupe « amino » dans le cas des monomères trifonctionnel comme le LTI, le NTI et l'UTI.

Les signes « amino » N< et >N signifient que l'azote peut être engagé dans toute fonction telle que fonction isocyanate, amine, amide, imide, urée et notamment les fonctions engendrées par les réactions d'oligomérisation.

Ces motifs di-amino se retrouve dans la quasi-totalité des oligocondensation et dans l'immense majorité des transformations des fonctions

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

isocyanates. Cette constatation permet de faire référence au nombre de motifs di-amino pour indiquer notamment l'état de condensation des et des oligocondensats (y compris oligomères) voire des polycondensats, et même en cas d'hétérocondensats (auxquels cas on pourra avoir plusieurs types de motifs di-amino).

Selon l'usage courant en chimie, lorsqu'une fonction a donné son nom à une famille de composés, comme c'est le cas pour les isocyanates, on définit le caractère aromatique ou aliphatique selon le point d'attache de la fonction considérée. Lorsqu'un isocyanate est situé sur un carbone de nature aliphatique, alors on considère que le composé isocyanate est lui-même de nature aliphatique. De même, lorsqu'une fonction isocyanate est rattachée au squelette par l'intermédiaire d'un carbone de nature aromatique, alors on désignera l'ensemble du monomère par l'expression isocyanate aromatique.

Pour expliciter ce point on peut rappeler que :

- On considère comme aromatique toute fonction isocyanate dont le point d'attache est un maillon d'un cycle aromatique.
- on considère comme aliphatique toute fonction isocyanate dont le point d'attache (de l'azote bien sûr) est un carbone d'hybridation  $sp^3$ .

Parmi les isocyanates aliphatiques on peut faire les distinctions suivantes :

- On considère comme cycloaliphatiques, toute fonction isocyanate aliphatique dont le point d'attache est distant d'un cycle le plus proche d'au plus un carbone (il est même de préférence, est reliée directement à lui).
- On considère comme secondaire toute fonction isocyanate dont le point d'attache est porté par un carbone  $sp^3$  secondaire (c'est-à-dire un carbone relié à deux carbones et à un hydrogène).
- On considère comme tertiaire, toute fonction isocyanate dont le point d'attache est porté par un carbone  $sp^3$  tertiaire, (c'est-à-dire un carbone relié à trois carbones).
- On considère comme néopentylique toute fonction isocyanate dont le point d'attache est porté par un carbone  $sp^3$ , lui-même

porté par un carbone tertiaire (c'est-à-dire compte non tenu de la dernière liaison, un carbone relié à trois carbones).

- On considère comme linéaire toute fonction isocyanate dont le point d'attache est porté par un méthylène sensu stricto ( $-\text{CH}_2-$ ), lui-même porté par un carbone  $\text{sp}^3$  exocyclique et non tertiaire.

5

En ce qui concerne les monomères, on entend pour la suite de la description par :

- Aliphatique tout monomère dont toutes les fonctions isocyanates sont aliphatiques ;
- 10 - Aromatique tout monomère dont toutes les fonctions isocyanates sont aromatiques ;
- Mixte tout monomère dont une fonction au moins est aliphatique et dont une fonction au moins est aromatique ;
- cycloaliphatique tout monomère dont toutes les fonctions isocyanates sont aliphatiques et dont une au moins est cycloaliphatique ;
- 15 - aliphatique linéaire tout monomère dont toutes les fonctions isocyanates sont aliphatiques, dont aucune n'est cycloaliphatique et dont une au moins est linéaire, ou qui présentent au moins un enchaînement polyméthylène, libre en rotation, et donc exocyclique,  $(\text{CH}_2)_\pi$  où  $\pi$  représente un entier au moins égal à deux 2.

15

20

Si l'on détaille un peu plus, les isocyanates monomères peuvent être :

- ♦ aliphatiques, y compris cycloaliphatiques et arylaliphatiques (ou araliphatique), tels que :

25

- comme aliphatique linéaire (ou simples), les polyméthylènediisocyanates monomères qui présentent un ou des enchaînements polyméthylène exocycliques  $(\text{CH}_2)_\pi$  où  $\pi$  représente un entier de 2 à 10, avantageusement de 4 à 8 et notamment l'hexaméthylène diisocyanate l'un des méthylène pouvant être substitué par un radical méthyle ou éthyle comme c'est le cas du MPDI (méthyl pentaméthylène diisocyanate);

30

- comme aliphatique cyclique (ou cycloaliphatique) : partiellement "néopentylique" et cycloaliphatique ; l'isophorone diisocyanate (IPDI) ;
- comme aliphatique cyclique (cycloaliphatique) diisocyanate ceux dérivés du norbornane ou les formes hydrogénées (hydrogénation du noyau conduisant à un cycle diaminé ensuite soumis à une isocyanatation par exemple par phosgénation) des isocyanates aromatiques ;
- comme araliphatiques les arylènedialcoylènediisocyanates (tel que  $\text{OCN-CH}_2\text{-}\Phi\text{-CH}_2\text{-NCO}$  ; dont une partie est réputée aliphatique linéaire, à savoir ceux dont la fonction isocyanate est distante des noyaux aromatiques d'au moins deux carbones tels que  $\text{OCN-}[\text{CH}_2]_t\text{-}\Phi\text{-}[\text{CH}_2]_u\text{-NCO}$ ) avec t et u supérieur à 1 ;
- ♦ ou encore aromatiques tels que le toluylène diisocyanate mentionné ici pour mémoire mais dont, en revanche, la forme hydrogénée est réputée cycloaliphatique et est intéressante tel les 1,3 et 1,4 BIC (Bis(isocyanatométhyle Cyclohexane)).

D'une manière générale la masse moléculaire d'un monomère ne dépasse pas 300 et est au moins égal à 100.

Selon la présente invention, il est souhaitable que les monomères aliphatiques linéaires soient utilisés au moins en partie pour la mise en œuvre de la présente invention aussi peut-on ajouter à ceux qui sont mentionné ci dessus, les dérivés de la lysine et notamment le LDI (Lysine Di-Isocyanate, issu d'ester de la lysine), LTI (lysine tri-isocyanate, issu de l'ester de la lysine avec l'éthanolamine), le NTI (NonylTri-Isocyanate  $\text{OCN-(CH}_2)_4\text{-CH(CH}_2\text{-NCO)-(CH}_2)_3\text{-NCO}$ ), l'UTI (Undécyle Tri-Isocyanate  $\text{OCN-(CH}_2)_5\text{-CH(NCO)-(CH}_2)_5\text{-NCO}$ ).

La plupart de ces monomères ont une tension de vapeur trop élevée pour répondre aux contraintes réglementaires relatives à la sécurité du travail. Aussi alourdit-t-on ces molécules en les polycondensant.

Ces condensations mettent en jeu les fonctions isocyanates. Les « monomères » étant polyfonctionnel en isocyanate, ces condensations pourront avoir lieu sur deux ou plusieurs fonction isocyanate d'une même

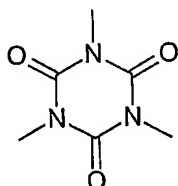
molécule. Il s'ensuit que ces réactions pourront conduire à des oligomère plus ou moins lourds selon le taux de transformation des isocyanates

On rappellera ci-après les principaux polycondensats :

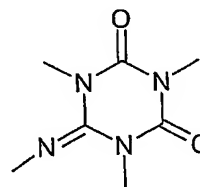
Les dérivés obtenus par "trimérisation", c'est-à-dire que l'on condense trois fonctions isocyanate appartenant à trois molécules différentes pour former un cycle isocyanurique porteur de trois groupes eux-mêmes porteurs d'une fonction isocyanate.

On peut rappeler les principaux motifs, fonctions ou cycles susceptibles de se former à l'occasion de la trimérisation :

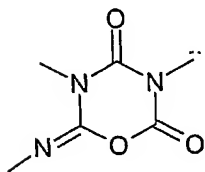
10



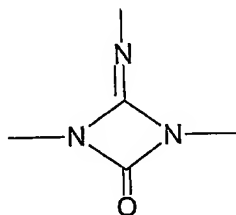
cycle isocyanurique



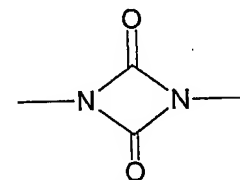
cycle 4,6-dioxo-2-imino-hexahydro-1,3,5-triazine



cycle iminoxadiazinedione



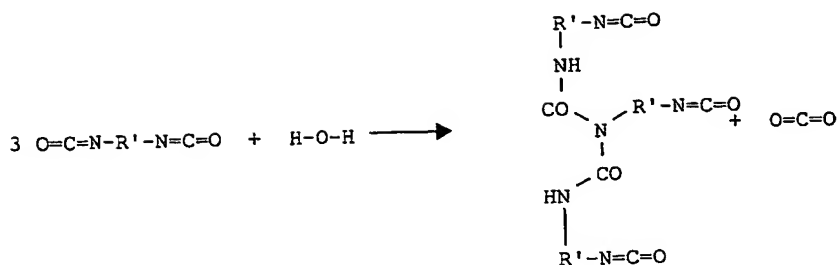
2-imino-4-oxo-1,3-diazétidine



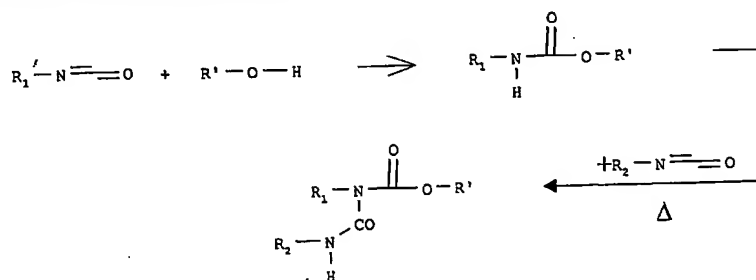
uretidine-dione

Une autre manière d'alourdir la molécule est de les faire se condenser les unes sur les autres en présence d'eau pour former un dérivé porteur de trois fonctions isocyanates que l'on désigne sous l'expression de biuret. La réaction ci-après montre la réaction dans le cas le plus fréquent c'est-à-dire le cas où les trois molécules à condenser sont les mêmes :

15



On peut également condenser ces monomères sur des alcools, notamment des polyols, ce qui donne des composés polyfonctionnels, carbamates puis allophanates.



Dans les compositions polyisocyanates, le plus souvent l'on trouve, à coté des polycondensats majoritaires, des quantités mineures de divers type de condensation.

Dans leur grande majorité, les isocyanates étaient, jusqu'il y a peu, essentiellement dissous dans des solvants organiques. L'utilisation de solvants organiques est de plus en plus souvent critiquée par les autorités en charge de la sécurité du travail, car ces solvants, ou du moins certains d'être eux, sont réputés toxiques ou chronotoxiques. C'est la raison pour laquelle on essaye de développer de plus en plus des techniques qui ne contiennent que peu de solvant, voire qui soient sans solvant.

En particulier, pour diminuer l'utilisation de solvant organique, dont la présence est réputée toxique pour ceux qui le manipulent et néfaste pour l'environnement, l'on a proposé de mettre au point des compositions isocyanates moins visqueuses. Cet abaissement de viscosité permet de réduire la quantité de solvant et rend les compositions plus aptes à être émulsionnées.

Parmi les compositions polyisocyanate oligomériques les plus utilisées, on peut citer notamment le mélange d'oligomère présentant un motif biuret et désigné familièrement par « biuret ».

5 Ce biuret est actuellement réalisé par action de l'eau sur des monomères isocyanate en présence de quantité très faible, d'acide.

Le taux de transformation du monomère est de l'ordre de 45%.

Dans le cas où le monomère est de l'hexaméthylène diisocyanate la viscosité du produit résultant de la synthèse après distillation du monomère est de l'ordre de 9000 mPa.s.

10 Cette synthèse présente deux inconvénients notables : la formation d'uréides insolubles qu'il convient d'éliminer et d'autre part la viscosité relativement élevée du produit après distillation du monomère.

Par ailleurs le marché demande des compositions présentant une haute fonctionnalité.

15 C'est pourquoi un des buts de la présente invention est de procurer un procédé qui réduise ou supprime la formation d'uréides insolubles.

Un autre but de la présente invention est de procurer des compositions isocyanate à groupement biuret.

20 Un autre but de la présente invention est de procurer un procédé qui permette de réduire la viscosité de la composition finale pour le même taux de transformation du ou des monomères(s), la mesure de la viscosité étant réalisée dans les conditions dites normales, après élimination du, ou des, monomère(s) résiduel(s) (les compositions visées présentent en masse au plus 1%, avantageusement au plus 0,5%, de préférence au plus 0,2%, plus  
25 préférentiellement au plus 0,1%). Pour la mesure de la viscosité voir norme NFT30-029 (octobre 1980).

Un autre but de la présente invention est de procurer des compositions à groupement biuret qui présente une viscosité réduite.

30 Un autre but de la présente invention est de fournir des compositions polyisocyanates à fonctionnalité élevée, qui peuvent être utilisées seule ou en mélange avec d'autre.

Ces buts et d'autres qui apparaîtront par la suite sont atteints au moyen d'un procédé de synthèse de composition polyisocyanate comportant des acylurées caractérisé par le fait que l'on soumet une composition dite initiale



comportant des dérivés comportant au moins deux fonctions isocyanate à l'action d'au moins deux acides dont l'un au moins est un acide fort ( $pK_a \leq 3$ ) et dont un autre au moins est un acide de force moyenne ( $3 \leq pK_a \leq 6$ ) à une température au moins égale à 50°C.

5 Pour la force des acides l'on pourra se référer à l'ouvrage : « The  
determination of ionisation constants by ALBERT & SERJEANT" éditeur:  
Chapman and Hall Ltd (1971)

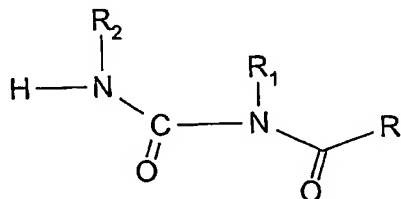
Les superacides (constante de Hammett supérieure à 13) tel que l'acide triflique ou le bis triluorométhylsulfonimide ne sont pas préférés.

10 Les acides, forts ou faibles, peuvent être introduit (totalement ou  
partiellement) sous la forme d'un précurseur, susceptible de libérer l'acide par  
thermolyse (comme par exemple les iodoniums d'acide selon l'un des définitions  
ci dessus) ou par hydrolyse (comme les anhydrides d'acide, symétriques ou non,  
y compris les halogénures d'acide lorsque les anions halogénures ne sont pas  
15 une gêne).

Il est préférable que la température soit à une température au moins égale à 50°C. et même au moins égale 100°C. Pour les acides carboxyliques aromatiques on préfère des températures au moins égale à 110°C et même à 130°C.

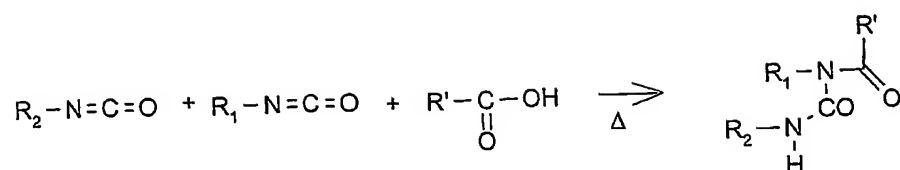
20 La réaction est le plus souvent menée à une température d'au plus 200°C, avantageusement d'au plus 180°C, de préférence d'au plus 160°C.

Dans ces conditions opératoires il se forme des composés présentant un motif n-acylurée (figure 1) :



25 Dans cette formule R<sub>2</sub>, et R<sub>1</sub>, identique ou différent, représentent le reste d'un isocyanate, le plus souvent d'un monomère, après ignorance d'une fonction isocyanate (bien sûr, celle qui a réagi), R' est le reste d'un acide carboxylique après ignorance d'une fonction carboxylique (bien sûr, celle qui a réagi).

30 La réaction peut globalement s'écrire :



Il y a un dégagement de gaz carbonique (bioxyde de carbone) non figuré ici.

Il est préférable que dans le mélange initial au moins un des dérivés isocyanates soit un monomère (c'est-à-dire qu'il ne comporte qu'un motif di-amino tel que défini ci dessus). Il est également souhaitable que, compte non tenu des éventuels solvants, ledit mélange initial comporte en masse au moins le tiers et même la moitié, avantageusement les 2/3, de préférence les ¾ de monomère(s). Le plus souvent le mélange initial est constitué uniquement de monomère (aux impuretés et solvant près). Dans ce dernier cas le dérivé monomère, ou les dérivés monomères, représentent au moins 90%, avantageusement 95% en masse de la dite composition initiale.

Avantageusement le dérivé monomère, ou quand il y en a plus d'un, au moins un des dérivés monomères, est au moins partiellement aliphatique, c'est-à-dire qu'au moins une des, avantageusement deux des, de préférence toutes les fonctions amines du motif di-amino est portée par un carbone d'hybridation  $sp^3$ .

Selon une mise en œuvre avantageuse de la présente invention la synthèse des acylurées peut être menée dans le même milieu réactionnel la synthèse de biuret. Ainsi ladite composition polyisocyanate comporte des dérivés à fonction biuret. Pour ce faire ladite composition initiale est en outre mise en contact avec une amine ou un réactif aminogène, avantageusement de l'eau sous la forme d'un fluide (c'est-à-dire sous la forme vapeur ou liquide).

Bien entendu, comme cela est réalisé dans les installations actuelles, l'eau doit être finement dispersée.

Avantageusement ladite composition initiale est en outre mise en contact avec une amine ou un réactif aminogène, le rapport molaire entre l'amine (engendrée ou introduite) et la somme des monomères exprimé en mole étant choisi dans l'intervalle fermé (c'est-à-dire contenant les bornes) allant de 1/2 à 1/50, avantageusement dans celui allant de 1/3 à 1/25.

La synthèse des acylurées peut être menée avant la, après la, ou conjointement à la préparation des dérivés à fonction biuret. Avantageusement ladite composition initiale est mise en contact avec de l'eau en présence desdits acides moyen(s) et fort(s).

5 L'acide fort est avantageusement choisi parmi les organiques, et notamment les acides, aliphatiques ou aromatiques, sulfoniques, phosphoniques y compris carboxyliquephosphonique, ester phosphoriques, acide perhalogénoalcanoïques. Il est à noter que ledit acide carboxylique phosphonique est un acide qui rassemble dans une même molécule un acide fort  
10 et un acide moyen selon la présente invention. Dans ce type de cas il est possible de ne prévoir qu'un seul acide. Ce type d'acide conduit à une acylurée possédant des propriétés tensio-active marquée.

Selon un mode préféré de la présente invention ledit acide fort présente outre son acidité forte une autre acidité, en général moyenne. Dans ce cas il est  
15 préférable que les hydrogènes acides soient distants de 3 (comme par exemple dans un acide phosphonique non esterifié) ou 4 atomes (comme par exemple dans l'acide oxalique, mais ce dernier n'est pas préféré car il risque d'être instable à la température d'utilisation).

Selon une mise en œuvre avantageuse de la présente invention les  
20 acides moyens sont choisis parmi les acides carboxyliques, aliphatiques ou aromatiques.

Dans la mesure où ils sont stables, ces acides peuvent comporter des fonctions éthers ou thioéthers. En particulier ils peuvent comporter des fragments "oxyde d'alcène" et en particulier "oxyde d'éthylène".

25 Ainsi, les composés porteurs d'au moins une fonction acide carboxylique sont des composés aliphatiques, cycloaliphatiques, aromatiques ou hétérocycliques. Ils comportent au moins une fonction acide carboxylique et au plus 6 de préférence au plus 2. Le nombre de carbone est compris entre 2 et 20 de préférence entre 2 et 12. Ils peuvent comporter des hétéroatomes ou des  
30 fonctions telles qu'esters ou carbonates ou éthers...

A titre d'exemples non limitatifs de composés comportant au moins une fonction carboxylique on peut citer l'acide acétique, l'acide propionique, l'acide isobutyrique, l'acide pivalique, l'acide benzoïque, l'acide undécanoïque, l'acide stéarique, l'acide cyclohexane carboxylique et leurs homologues ramifiés.

A titre d'exemples non limitatifs de composé comportant au moins deux fonctions carboxyliques l'acide adipique, l'acide dodécanedioïque, l'acide undécanedioïque l'acide glutarique et leurs homologues ramifiés tels que l'acide 2 éthyl hexanoïque, le 2 méthyl pentanoïque, le 2 éthyl succinique.

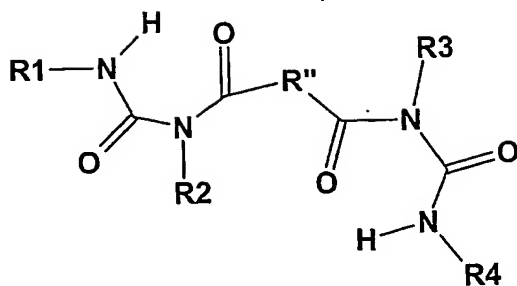
5 Les acides insaturés peuvent aussi être utilisés surtout si une opération de réticulation double est envisagée sur la composition. Les acide tels que les acryliques, méthacryliques, fumariques peuvent être utilisés. Il convient alors toutefois d'ajouter des piège à radicaux inhibant la polymérisation vinylique. De tels pièges sont bien connus l'homme du métier

10 Si l'on privilégie l'abaissement de viscosité, il est préférable d'utiliser des monoacides aliphatiques ou aromatiques d'au plus 15, avantageusement d'au plus 12, de préférence d'au plus 10 atomes de carbone. Ces monoacides ont avantageusement au moins deux carbones avantageusement au moins 3, de préférence au moins 4. Il est également préférable que ces acides présentent au  
15 moins un carbone secondaire.

Si l'on privilégie la haute fonctionnalité les acides moyens peuvent être des di- ou des tri-acides. Dans ce cas il est le plus souvent opportun de choisir un tel polyacide de manière que la formation des imides cycliques ne soit pas favorisée. Par exemple on peut choisi la molécule de façon que la distance entre  
20 deux fonctions carboxyliques soit suffisante et/ou que la géométrie de la molécule soit telle que la formation des imides cycliques ne soit pas favorisée. Ainsi, comme cela est bien connu de l'homme du métier, pour mettre en œuvre une telle option le nombre de carbones (ou d'atomes caténares si la chaîne n'est pas purement carbonée) entre deux fonctions carboxyliques est au moins  
25 égal à 5, ou bien la géométrie n'y est pas favorable comme dans le cas de l'acide téréphtalique ou l'acide méta ou para phénylène diacétique ; ou bien ces deux conditions sont remplies.

Le diacylurée (simple) correspond à la formule

12



où R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> identiques ou différents, représentent le reste d'un isocyanate, le plus souvent d'un monomère (cf. ceux qui sont cités dans la présente description et les préférences qui sont établies), après ignorance d'une  
 5 fonction isocyanate (bien sûr, celle qui a réagi), R'' est le reste d'un acide dicarboxylique après ignorance de deux fonctions carboxyliques (bien sûr, celles qui ont réagi).

Il est à signaler que l'on peut remplacer, totalement ou partiellement, les acides moyens par des amides carboxyliques porteur d'au moins un hydrogène  
 10 sur l'azote pour faire des acylurées. Toutefois ces acylurées ne réagissent qu'une fois avec un dimère ce qui les rend moins intéressant que celles issues des acides carboxyliques.

Il est à noter que la frontière entre acides forts et acides moyens permet que les acidités soit proches (voire même qu'il y ait un léger recouvrement), mais  
 15 le système fonctionne mieux lorsque au moins un des acides moyens présente une acidité significativement plus faible que celle d'au moins un des acides forts. Ainsi il est souhaitable que le pK<sub>a</sub> de l'acide fort diffère de celui de l'acide moyen, d'au moins un d'au moins une unité, avantageusement 2. Dans le cas d'une pluralité d'acide forts et/ou d'acide moyens la règle s'énonce comme ci-  
 20 après. Il est souhaitable que le pK<sub>a</sub> d'au moins un des acides forts diffère d'au moins une unité de pK, avantageusement 2, de celui d'au moins un des acides moyens, avantageusement de tous ceux des acides moyens.

La teneur en acide(s) fort(s) est choisie de manière que le rapport molaire entre la somme des fonctions acides fortes exprimée en équivalent, et la  
 25 somme des monomères exprimé en mole soit au moins égal à 0,1‰, avantageusement à 0,5 ‰, de préférence à 1 ‰.

Du côté de la valeur supérieure il est souhaitable que la teneur en acide(s) fort(s) soit choisie de manière que le rapport molaire entre la somme

des fonctions acides forte exprimée en équivalent, et la somme des monomères exprimé en mole soit au plus égal à 2%, avantageusement à 1 %.

La teneur en acide(s) moyen(s) est choisi de manière que le rapport molaire entre la somme (numérateur) des fonctions acides moyens exprimée en  
5 équivalent, et la somme (dénominateur) des monomères exprimée en mole soit au moins égal à 2 %, avantageusement à 5 %, de préférence à 1 %.

Si l'on désire maximiser l'effet d'abaissement de viscosité, il est préférable de limiter la quantité des acides moyens mise en jeu dans la réaction. Cette quantité est une teneur quant la totalité des acides et de(s) monomère(s)  
10 sont introduit dès le début. La quantité en acide(s) moyen(s) est choisie de manière que le rapport molaire entre la somme des fonctions acides moyens exprimée en équivalent, et la somme des monomères exprimée en mole soit au plus égal à 10%, avantageusement à 5 %. Dans le cas où l'on ne privilégierait pas la viscosité il est possible de monter à 20%.

15 En ce qui le concerne ledit acide fort, ou le mélange d'acides forts, est introduit le plus souvent avant que l'eau commence à chauffer le mélange réactionnel.

Il est le plus souvent introduit sous une forme diluée avantageusement par au plus 50 fois, de préférence par une à vingt fois sa masse de diluent.

20 Selon une mise en œuvre de la présente invention ledit acide fort est dilué dans de l'eau ; en d'autres termes le diluant est d'eau ou un mélange aqueux.

Selon un mode de réalisation de la présente invention ledit acide fort est dilué dans un alcool de C1 à C14, avantageusement de C3 à C10.

25 Selon une mise en œuvre préférées de la présente invention ledit acide fort est dilué dans ledit acide moyen, ou un mélange desdits acide moyen.

Dans le cadre d'une synthèse simultanée de biuret et d'acylurées, il convient de rappeler les séquences usuelles et comment s'insère la synthèse de l'acylurée.

30 Le procédé de synthèse consiste en la suite des opérations suivantes

- introduire dans un réacteur un isocyanate de préférence diisocyanate ou un mélange d'isocyanates
- ajouter au mélange d'isocyanates le(s) composé(s) carboxylique(s) ou le ou les amides

- ajouter le catalyseur ou le mélange de catalyseurs de biurétisation comportant au moins une fonction acide fort et une fonction acide carboxylique
- chauffer le mélange à une température de 140°C environ
- 5 - injecter l'agent de biurétisation, l'eau de telle manière que l'on contrôle le dégagement de gaz carbonique (bioxyde de carbone)
- maintenir le milieu réactionnel à une température comprise entre 130°C et 160°C pendant un temps compris entre 1 et 5 heures
- éliminer le, ou les, monomère(s) isocyanates n'ayant pas réagi par un
- 10 procédé adapté tel que la distillation sous vide sur un appareil à film mince
- récupérer la composition polyisocyanate biuret acylurée.

Un autre but de la présente invention est de procurer des composition polyisocyanate ayant une viscosité réduite et/ou un fonctionnalité élevée.

Ce but, et d'autres qui apparaîtront par la suite, est atteint au

15 moyen d'une composition polyisocyanate comportant des acylurées.

Ces compositions peuvent être obtenues soit par le procédé qui co-synthétise les acylurée et les oligomères non acylés (tel le biuret) et qui vient d'être exposé, soit par mélange d'acylurées préparée isolément. La seconde

voie est plus coûteuse, mais plus efficace pour l'abaissement de viscosité.

20 Les acylurées selon la présente invention permettent de modifier les propriétés des compositions polyisocyanates usuellement mises sur le marché (cf. l'introduction).

Il est préférable que les acylurées soient aussi légères que possible, c'est à dire qu'elles soient avantageusement constituées d'au plus 5 motifs di-

25 amino.

En effet la réaction peut se faire sur toute fonction isocyanate, que cette fonction appartienne à un monomère ou qu'elle appartienne à un oligomère. Pour que les acylurées aient un effet favorable marqué, il est préférable qu'elles n'incorporent que peu de monomères et donc qu'elle ne présente que peu de

30 motifs di-amino tels que définis ci dessus.

Rappelons que le monoacylurée (correspondant à un monoacide carboxylique) ne comporte que deux motifs di-amino.

Que le bis acylurée correspond à trois monomères (et deux acides mono carboxyliques) et présente donc trois motifs di-amino.

Que les diacylurées issues des diacides comporte 4 motifs di-amino ;  
que l'acylurée d'un trimère vrai ou d'un biuret vrai présente 4 motifs di-amino.

Pour améliorer les propriétés de viscosité d'une composition il est  
5 souhaitable qu'elle comporte au moins au moins 1% (en masse),  
avantageusement au moins 1,5%, de préférence au moins 2% en masse  
d'acylurées d'au plus 5 motifs di-amino, et même d'au plus 3 motifs di-amino.

Avantageusement une telle composition comporte au moins 1%  
10 (masse), de préférence 1,5%, plus préférentiellement au moins 2% de  
monoacylurée.

Les compositions selon la présentent invention visent aussi à augmenter  
la fonctionnalité, dans ce cas elles peuvent comporter en masse au moins 2%  
15 diacylurée correspondant à un acide au moins bifonctionnel tel que l'acide  
adipique, avantageusement au moins 5%, de préférence au moins 10%.

Bien évidemment les compositions selon la présente invention peuvent  
comporter à la fois des monoacylurée et des diacylurées et répondre aux  
contraintes des deux alinéas précédents.

20 La présente invention est particulièrement bien adaptée aux  
compositions à base de fonction biuret.

Aussi, selon la présente invention, il est souhaitable que les  
compositions comportent en masse au moins 10%, avantageusement 15, de  
préférence 25% de biuret vrai (c'est à dire ne comportant qu'un seul fonction  
25 biuret et trois motifs di-amino).

La présente invention est surtout intéressante pour les compositions  
fortement condensées et comportant une teneur relativement importante en  
oligocondensats lourds, aussi est-il souhaitable qu'une telle composition  
comporte en masse au plus les 4/5, avantageusement 2/3, de préférence au  
30 plus la moitié de biuret vrai (trois motifs biurets).

Pour généraliser aux différents condensats, y compris à fonction  
isocyanurique, et dans le même ordre d'idée, il est souhaitable que le rapport  
massique entre la somme des mono acylurées (numérateur) et la somme des



oligomères d'au moins six motifs di-amino est au moins égale à 2%, avantageusement à 5%, de préférence à 7%.

En général pour éviter que la fonctionnalité ne pâtisse pas de la présence des acylurées, le rapport massique entre la somme des  
5 monoacylurées (numérateur) et la somme des oligomères d'au moins six motifs di-amino est au plus égal à 50%, avantageusement à 40%, de préférence à 20%.

Si l'on revient plus spécifiquement au biuret, le taux de transformation des monomères isocyanates dépend des ratios NCO / agent de biurétisation et NCO  
10 / fonctions carboxyliques et / ou amides. Plus le ratio NCO / nucléophiles (composés à Hydrogène mobile) est grand moins le taux de transformation en fonctions isocyanates est élevé. Par ailleurs plus le taux de transformation est élevé et plus la viscosité des compositions polyisocyanates obtenues est élevée. En fonction des compositions polyisocyanates à obtenir, on fixe le ratio NCO /  
15 nucléophiles (composés à Hydrogène mobile) qui détermine le taux de transformation des fonctions isocyanates ou le taux de transformation des monomères isocyanates. En général le taux de transformation des monomères est compris entre 5 et 90 % de préférence entre 10 et 60%.

De manière surprenante, comparativement aux biurets classiques obtenus à  
20 partir de hexaméthylène diisocyanate (HDI), les composés objets de l'invention se caractérisent par une plus faible viscosité ce qui présente un intérêt pour diminuer les composés organiques volatils rejetés dans l'atmosphère. La viscosité des composés objets de l'invention est fonction bien évidemment du monomère isocyanate engagé, les composés cycloaliphatiques donnant des  
25 viscosités généralement plus élevées que les dérivés isocyanates aliphatiques (qualifié dans la présente description de « linéaires ») à courte chaîne (4 à 10 chaînons).

Selon une mise en œuvre préférées de la présente invention, les compositions  
30 de l'invention obtenues par le procédé se caractérisent par

- la présence d'au moins 5 % en composés à motifs biuret vrai
- la présence d'au moins 1,5 % en composés acylurée vrai
- un titre NCO compris entre 0,5 et 25 % en poids de NCO pour 100 g de composition, de préférence compris entre 1 et 20 %.

- la présence de composés polybiuret et/ou acylurée

Les composés objets de l'invention peuvent être utilisés pour la synthèse de dérivés fonctionnels ou la préparation de compositions pour revêtements  
5 appliqués sur des surfaces organiques ou minérales (métal, plastiques, bois, tissu, cuir, béton, ...) à des fins décoratives, fonctionnelles et/ou de protection,

Les composés de la présente invention peuvent aussi être incorporés dans la fabrication de matériaux à base de polyuréthannes ( mousses ), d'élastomères,  
10 de fibres ou de caoutchoucs.

Les domaines d'application sont donc très divers ( peintures, vernis, adhésifs, pneumatiques ...) et concernent aussi bien des applications d'intérieur, qu'extérieur ou exposés à des milieux particuliers ( matériaux immergés dans  
15 l'eau...).

Les composés de l'invention présentent des indices de coloration faible inférieur à 200 hazen.

20 Les fonctions isocyanates portées par les composés de l'invention du mélange final peuvent être fonctionnalisés définitivement ou temporairement, totalement ou partiellement par différents composants nucléophiles qui peuvent être choisis parmi

- les agents de masquage temporaires des fonctions isocyanates bien connus de l'homme de l'art tels que les oximes, les pyrazoles, les triazoles, les imidazoles, les lactames, les cétoesters, l'ensemble de ces composés  
25 pouvant porter un ou plusieurs substituants. On peut ainsi citer à titre d'exemples non limitatifs la méthyléthylcétoxime, le 3,5 diméthylpyrazole, l'épsilon caprolactame...

- 30 - les alkoxysilanes à fonctions nucléophiles tels que par exemple les amino ou thio alkyle trialkoxysilanes,
  - les hydroxyalkyl acrylates
  - des allongeurs de chaîne tels que des diamines, des diols ou polyols

Ces composés peuvent être mis en réaction en phase organique ou phase aqueuse.

- Dans le cas de revêtements de type polyuréthane ou polyurée, les coréactifs
- 5 des composés de l'invention peuvent être
- des poly(thi)ols acryliques dérivés de la polymérisation de composés monomères porteurs de doubles liaisons activées tels que les acrylates ou méthacrylates de (cyclo)alkyles ou d'hydroxyalkyles
  - des polyamines acryliques
  - 10 - des polymères poly(thi)ols ou polyamines polyesters issus de la polycondensation d'un diacide ou diester ou carbonate avec un diol ou un aminoalcool
  - des polymères poly(thi)ols polycarbonates
  - des composés polysiloxanes comportant des motifs alkyles porteurs de
  - 15 fonctions hydroxy et/ou amino et/ou thio des polyamines
  - des polyéthers porteurs de fonctions hydroxyles et / ou amines et/ou thiols fonctions hydroxyles
  - des composés polypréniques à fonctions hydroxylés ou acides carboxyliques
  - des alkoxysilanes

20

ou des composés polymères à fonctions hydroxyles, thiols ou amines masquées temporairement. A titre d'exemple de ces fonctions masquées on peut citer les imines, les dioxolanes, les acétals, etc....

- 25 La synthèse de ces polymères et les monomères constitutifs de ces polymères sont largement connus de l'homme de l'art. A titre d'exemples de monomères porteurs de double liaisons on peut citer les acrylates et méthacrylate de n butyle, de cyclohexyle, de méthyle, d'isopropyle, de tertibutyle, l'acrylamide et le méthacrylamide ainsi que leurs dérivé N alkylés, les acides acrylique et
- 30 méthacryliques, le styrène, le butadiène, les dérivés vinylés.

Comme exemples non limitatifs de monomères de la réaction de polycondensation on peut citer l'acide adipique, l'acide succinique, glutarique, dodécanedioïque, l'acide phtalique, les esters de ces diacides, les carbonates

d'alkylène tels que le carbonate de méthyle, le carbonate d'éthyle, le carbonate de propylène ou d'éthylène, les diols tels que butane diols, hexane diols, cyclohexanediols...

- 5 A titre d'exemple de composés polyéthers ou polymères époxy on peut citer l'oxyde d'éthylène, ou de propylène

Des composés tels que pigments, additifs de rhéologie, catalyseurs, charges diverses peuvent être ajoutées aux formulations pour apporter les propriétés  
10 recherchées.

Les exemples suivants sont représentatifs de l'invention.

15

Méthodes analytiques :

- Dosage des fonctions isocyanates : On utilise la méthode standardisée de dosage des fonctions isocyanates par la méthode dite de la dibutylamine.
- 20 Dosage en retour par une solution titrée d'HCL, de la N,N dibutylamine non consommée par la réaction avec les fonctions isocyanates du mélange à doser. La différence entre la N,N dibutylamine ayant réagi et la quantité introduite permet de mesurer le titre en fonctions isocyanates du mélange à doser.
- 25 Détermination des Mn et Mw des polymères :
- On utilise la chromatographie de perméation de gel comme méthode de détermination des masses moléculaires moyenne en nombre et en poids. Des étalons de polystyrène de poids moléculaire connu sont utilisés pour calibrer les colonnes de perméation de gel. Le solvant d'élution utilisé est un bon solvant
- 30 des polymères étalons et des polymères à analyser. Il est choisi en tenant compte des contraintes apportées par la méthode de détection des polymères (réfractométrie ou analyse par absorption ultraviolet ou analyse par infrarouge). Ce solvant est choisi parmi les éthers tels que le tétrahydrofuranne, les dérivés chlorés tels que le dichlorométhane...

- On compare le volume d'élution des polymères à analyser aux volumes d'élution des polymères étalons et on en déduit ainsi la masse moléculaire. Les oligomères élués constitutifs du mélange à analyser peuvent aussi être récupérés séparément pour analyse et caractérisation par diverses techniques d'analyse structurale tels que RMN H1, RMN C13, infra rouge....
- 5 Ces techniques permettent une excellente détermination des quantités d'oligomère de poids moléculaire inférieur à 1500.
- Détermination de la viscosité
- 10 Deux méthodes donnant des résultats sensiblement identiques sont utilisées pour déterminer la viscosité, les résultats sont donnés pour une température de 25°C.
- La première méthode s'appuie sur la Norme NF T 30 – 029 d'octobre 1980 méthode d'utilisation d'un viscosimètre rotatif pour la mesure de la viscosité
- 15 dynamique apparente des vernis peintures et préparations associées.
- Pour ce faire, on utilise un rhéomètre de marque Rhéovisco LV8, la température de travail est de 25°C. Le choix de l'appareillage et les conditions opératoires retenues sont fonction du domaine de viscosité. Ainsi pour une plage de viscosités comprises entre 0 et 5000 mPa s on utilise le cylindre L2 avec une
- 20 vitesse de 6 tours / minutes, pour une plage de viscosités comprises entre 0 et 20 000 mPa s on utilise le cylindre L3 avec une vitesse de 6 tours / minutes et pour une plage de viscosités comprises entre 0 et 1000 mPa s on utilise le cylindre L1 avec une vitesse de 6 tours / minutes.
- 25 Une seconde méthode utilisée pour mesurer la viscosité est la méthode dite à la chute de bille. La valeur mesurée est très proche de la valeur donnée par la méthode précédente.
- On utilise une bille en inox de densité ( $d = 7,8$ ) et de diamètre connu (2 mm).
- On introduit dans un tube à essai de diamètre 20 mm et de hauteur 20 cm le
- 30 polyisocyanate de viscosité inconnue. Le tube possède deux repères espacés de 10 cm. Il est conditionnée à la température de mesure 25°C par trempage dans un bain thermostaté et régulé.

On pose une bille sur le dessus du liquide et on mesure le temps qu'elle met pour parcourir la distance entre repères. La valeur de la viscosité est obtenue par application de la formule suivante et s'exprime en mPa.s à 25°C.

Viscosité à 25°C =  $1,11 \cdot t \cdot 100$  avec t le temps de chute de bille pour une distance de 10 cm entre repères en secondes.

### Exemples de synthèse

#### Exemple 1 : Composition polyisocyanate à motif biuret et acylurée

10

On dispose d'un réacteur de 2l inerté à l'azote, équipé d'une agitation mécanique, d'un réfrigérant, et de soupapes d'évacuation de gaz, et d'un tube plongeant raccordé à un second réacteur tubulaire ascendant de 40 cm de longueur et 1 cm de diamètre, préchauffé à environ 200°C, et balayé par de l'azote. Ce réacteur tubulaire étant lui-même raccordé à un dispositif d'alimentation d'eau liquide.

15

Dans le réacteur de 2 litres, on introduit 1000g de hexaméthylène diisocyanate (HDI). Le titre NCO de départ est de 1,19. La température du milieu réactionnel est de 21°C. On ajoute 2,58 g d'une solution de dibutylphosphate (DBP) à 50% poids dans le 2éthyl hexanol et 0,89g d'acide propionique. Les ratios molaires respectifs DBP / HDI et Acide propionique / HDI sont de  $1 \cdot 10^{-3}$  et  $2 \cdot 10^{-3}$ . Le milieu réactionnel est agité à 250 tours par minutes. La température du milieu réactionnel est portée à 140 °C.

20

Dans le dispositif d'alimentation d'eau, on introduit 19 g d'eau soit un ratio molaire HDI / H<sub>2</sub>O de 5,65.

25

On injecte en 1 heure les 19 g d'eau qui passe de l'état liquide à l'état vapeur dans le réacteur tubulaire balayé à l'azote (120 l / heure). La réaction démarre immédiatement et on observe dans un dégagement de dioxyde de carbone. La température du réacteur est maintenu à 140°C.

30

Le titre NCO du milieu réactionnel après 20 minutes d'injection d'eau est de 1,138. Après 35 minutes il est de 1,060.

A la fin de l'injection de l'eau, le titre NCO est de 0,961 mole pour 100g.

On observe pratiquement pas de particules insolubles de polyurée de HDI

La réaction est laissée sous agitation encore 2 heures, temps au bout duquel le titre NCO du milieu réactionnel se stabilise à 0,901 mole pour 100g. Le taux de transformation en HDI est de l'ordre de 48,7%.

- 5 Le milieu réactionnel est alors filtré sur un fritté N°1 pour donner un taux d'insolubles de 20,5 mg pour une masse de milieu réactionnel récupérée de 961g.

- 10 860 g du milieu réactionnel sont ensuite purifiés par 2 distillations successives de l'HDI monomère sur un appareil à film mince sous vide de 0,2 mBar et à 160°C avec un débit de 400g / heure pour le premier passage et 200g / heure pour le second passage.

- 15 On récupère 310g d'une composition polyisocyanate à motifs biurets et acylurée dont le titre NCO est de 22,5% et la viscosité à 25°C est de 4850 mPa s. Le taux de HDI monomère est inférieur à 0,5%.

- L'analyse par chromatographie de perméation de gel couplée à l'analyse infra rouge et appuyée par l'analyse RMN C13 permet de montrer que
- 20 - la teneur en acylurée vrai de HDI et d'acide propionique est de 1,5% poids  
- la teneur en biuret vrai est 43%  
- la teneur en dimère de HDI est de 4,3%.

25 Exemple 2 : Composition polyisocyanate à motif biuret et acylurée

On dispose du même type de montage de réacteurs que dans l'exemple 1 et on procède de la même manière sauf que l'on travaille avec 1500g de HDI, 3,1g d'acide propionique, et 23g d'acide para toluène sulfonique (pTSA) à 20 % poids dans le 2 éthyl hexanol comme catalyseur acide fort.

- 30 La quantité d'eau est de 25 g.

Les ratio molaires respectifs sont : pTSA / HDI :  $3 \cdot 10^{-3}$  / ac propionique / HDI :  $5,2 \cdot 10^{-3}$  / HDI / H<sub>2</sub>O : 6,4

Le titre du milieu réactionnel après ajout de l'acide propionique et de la solution de catalyseur pTSA est de 1,146.

Le titre NCO du milieu réactionnel après 45 minutes d'injection d'eau est de 0,950.

5 A la fin de l'injection de l'eau, le titre NCO est de 0,871 mole pour 100g.

On observe pratiquement pas de particules insolubles de polyurée de HDI

10 La réaction est laissée sous agitation encore 2 heures, temps au bout duquel le titre NCO du milieu réactionnel se stabilise à 0,834 mole pour 100g. Le taux de transformation en HDI est de l'ordre de 55 %.

Le milieu réactionnel est alors filtré sur un fritté N°1 pour donner un taux d'insolubles de 38 mg pour une masse de milieu réactionnel récupérée de 1430 g.

15

La composition polyisocyanate à motifs biurets et acylurée obtenue après distillation présente un titre NCO de 21,8%.

20 Le taux de HDI monomère est inférieur à 0,5%. Le taux d'acylurée de HDI et d'acide propionique est de 2,3%. La teneur en dimère de HDI est de 4%. La teneur en biuret vrai est de 40%.



## REVENDICATIONS

1. Procédé de synthèse de composition polyisocyanate comportant des acylurées caractérisé par le fait que l'on soumet une composition dite initiale  
5 comportant des dérivés comportant au moins deux fonctions isocyanate à l'action d'au moins deux acides dont l'un au moins est un acide fort ( $pK_a \leq 3$ ) et dont un autre au moins est un acide de force moyenne ( $3 \leq pK_a \leq 6$ ) à une température au moins égale à 50°C.
- 10 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'au moins un des dérivés isocyanates est un monomère.
3. Procédé selon les revendications 1 et 2, caractérisé par le fait que les dérivés monomères représentent au moins 1/3, avantageusement 1/2 en  
15 masse de la dite composition initiale.
4. Procédé selon les revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que le dérivé monomère, les dérivés monomères, représentent au moins 90%,  
avantageusement 95% en masse de la dite composition initiale.
- 20 5. Procédé selon les revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que le dérivé monomère, ou qu'au moins un des dérivés monomères, est au moins partiellement aliphatique, c'est-à-dire qu'au moins une des, avantageusement deux des, de préférence toutes les fonctions isocyanates du motif diisocyanate  
25 est portée par un carbone d'hybridation  $sp^3$ .
6. Procédé selon les revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que ladite composition polyisocyanate comporte des dérivés à fonction biuret et par le fait que ladite composition initiale est en outre mise en contact avec une  
30 amine ou un réactif aminogène, avantageusement de l'eau sous la forme d'un fluide.
7. Procédé selon les revendications 1 à 6, caractérisé par le fait que ladite composition polyisocyanate comporte des dérivés à fonction biuret et par

le fait que ladite composition initiale est en outre mise en contact avec une amine ou un réactif aminogène, avantageusement de l'eau sous la forme d'un fluide, le rapport molaire entre l'amine (engendrée ou introduite) et la somme des monomères exprimée en mole étant choisi dans l'intervalle fermé (c'est-à-dire  
5 contenant les bornes) allant de 1/2 à 1/50, avantageusement dans celui allant de 1/3 à 1/25.

8. Procédé selon les revendications 6 et 7, caractérisé par le fait que ladite composition initiale est mise en contact avec de l'eau en présence desdits  
10 acides moyen(s) et fort(s), avantageusement préalablement ajoutés.

9. Procédé selon les revendications 1 à 8, caractérisé par le fait que l'acide fort est choisi parmi les acides aliphatiques ou aromatiques sulfoniques, phosphoniques y compris carboxyliquephosphonique, ester phosphorique  
15 perhalogénoalcanoïques.

10. Procédé selon les revendications 1 à 9, caractérisé par le fait que les acides moyens sont choisis parmi les acides carboxyliques aliphatiques ou aromatiques.

20

11. Procédé selon les revendications 1 à 10, caractérisé par le fait que l(es) acide(s) moyen(s) est(sont) au moins partiellement introduit dans le milieu réactionnel sous la forme d'un précurseur.

25

12. Procédé selon les revendications 1 à 11, caractérisé par le fait que l(es) acide(s) fort(s) est(sont) au moins partiellement introduit dans le milieu réactionnel sous la forme d'un précurseur.

30

13. Procédé selon les revendications 1 à 12, caractérisé par le fait qu'au moins un des acides moyens diffère d'au moins un acide fort d'au moins une unité de pK, avantageusement 2.

14. Procédé selon les revendications 1 à 13, caractérisé par le fait que la teneur en acide(s) fort(s) est choisie de manière que le rapport molaire entre la

somme des fonctions acides fortes exprimée en équivalent, et la somme des monomères exprimé en mole soit au moins égal à 0,1‰, avantageusement à 0,5 ‰, de préférence à 1 ‰.

5           15. Procédé selon les revendications 1 à 14, caractérisé par le fait que la teneur en acide(s) fort(s) est choisi de manière que le rapport molaire entre la somme des fonctions acides forte exprimée en équivalent, et la somme des monomères exprimé en mole soit au plus égal à 2%, avantageusement à 1 %.

10           16. Procédé selon les revendications 1 à 15, caractérisé par le fait que la teneur en acide(s) moyen(s) est choisi de manière que le rapport molaire entre la somme des fonctions acides moyens exprimée en équivalent, et la somme des monomères exprimée en mole soit au moins égal à 2 ‰, avantageusement à 5 ‰, de préférence à 1 %.

15           17. Procédé selon les revendications 1 à 16, caractérisé par le fait que la teneur en acide(s) moyen(s) est choisie de manière que le rapport molaire entre la somme des fonctions acides moyens exprimée en équivalent, et la somme des monomères exprimée en mole soit au plus égal à 10%,  
20           avantageusement à 5 %.

            18. Procédé selon les revendications 1 à 17, caractérisé par le fait que ledit acide fort est introduit sous une forme diluée avantageusement par au plus 50 fois, de préférence par une à vingt fois sa masse de diluent.

25           19. Procédé selon la revendication 18, caractérisé par le fait que ledit acide fort est dilué dans de l'eau

            20. Procédé selon la revendication 19, caractérisé par le fait que ledit  
30           acide fort est dilué dans un alcool de C1 à C14, avantageusement de C3 à C10.

            21. Procédé selon la revendication 20, caractérisé par le fait que ledit acide fort est dilué dans ledit acide moyen

22. Composition isocyanate comportant au moins 1% (en masse), avantageusement au moins 1,5%, de préférence au moins 2% en masse d'acylurée d'au plus 5 motifs di-amino.
- 5        23. Composition selon la revendication 22, caractérisé par le fait qu'elle comporte au moins 1% de monoacylurée.
24. Composition selon les revendications 22 et 24, caractérisé par le fait qu'elle comporte au moins 2% diacylurée correspondant à un acide au moins
- 10    bifonctionnel.
25. Composition selon les revendications 20 à 24, caractérisé par le fait qu'elle comporte en masse au moins 10%, avantageusement 15, de préférence 25% de biuret vrai.
- 15       26. Composition selon les revendications 20 à 25, caractérisé par le fait qu'elle comporte en masse au plus 4/5, avantageusement 2/3, de préférence au plus 1/2 % de biuret vrai.
- 20       27. Composition selon les revendications 20 à 26, caractérisé par le fait que le rapport massique entre les mono acylurées (numérateur) et les oligomères d'au moins six motifs di-amino est au moins égale à 2%, avantageusement à 5%, de préférence à 7%.
- 25       28. Composition selon les revendications 20 à 27, caractérisé par le fait que le rapport massique entre les monoacylurées (numérateur) et les oligomères d'au moins six motifs di-amino est au plus égal à 50%, avantageusement à 40%, de préférence à 20%.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2004/003262

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1238993	A	11-09-2002	CA 2373887 A1	05-09-2002
			CN 1374294 A	16-10-2002
			DE 10110437 A1	19-09-2002
			JP 2003002873 A	08-01-2003
			US 2002123596 A1	05-09-2002
DE 1230778	B	22-12-1966	AT 263799 B	12-08-1968
			BE 681441 A	31-10-1966
			GB 1152915 A	21-05-1969
			NL 6607058 A	25-11-1966
			US 3517039 A	23-06-1970
US 4625052	A	25-11-1986	AU 564677 B2	20-08-1987
			AU 3811785 A	08-08-1985
			BR 8500412 A	10-09-1985
			CA 1248545 A1	10-01-1989
			DE 3403278 A1	01-08-1985
			EP 0157088 A1	09-10-1985
			ES 8601866 A1	01-03-1986
			JP 1711975 C	11-11-1992
			JP 4000482 B	07-01-1992
			JP 60188415 A	25-09-1985
GB 1515523	A	28-06-1978	BE 831844 A1	29-01-1976
			DE 2436741 A1	12-02-1976
			FR 2280662 A1	27-02-1976
			IT 1041044 B	10-01-1980
			JP 51037996 A	30-03-1976
			NL 7508984 A	03-02-1976

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/FR2004/003262**

The International Searching Authority has found that the international application contains multiple (groups of) inventions, as follows:

1. Claims: 1-21

Method for the synthesis of a polyisocyanate composition comprising acylureas, using two acids, namely a strong acid and a medium strength acid.

---

2. Claims: 22-28

Isocyanate composition comprising acylurea.

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR2004/003262

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b> C08G18/78    C08G18/34    C07C273/18		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
<b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b> Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C08G		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 1 238 993 A (BAYER AG) 11 septembre 2002 (2002-09-11)	1-5, 10
X	le document en entier colonne 4, ligne 1 - ligne 36	22-24, 26
A	DE 12 30 778 B (FARBENFABRIKE BAYER AG) 22 décembre 1966 (1966-12-22)	1-6, 8, 10
X	* le document en entier, en particulier exemple 17 * colonne 5, ligne 10 - ligne 33	22, 23, 26, 27
A	US 4 625 052 A (K. KÖNIG ET AL) 25 novembre 1986 (1986-11-25) * exemples; revendications *	1-6, 8, 10
A	GB 1 515 523 A (BAYER AG) 28 juin 1978 (1978-06-28) * exemples *	1
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: * "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent * "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date * "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) * "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens * "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée * "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention * "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément * "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier * "Z" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 30 novembre 2005		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 22 DEC 2005
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Bourgonje, A

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°  
PCT/FR2004/003262

### Cadre II Observations – lorsqu'il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (suite du point 2 de la première feuille)

Conformément à l'article 17.2)a), certaines revendications n'ont pas fait l'objet d'une recherche pour les motifs suivants:

1. ☐ Les revendications n<sup>os</sup> se rapportent à un objet à l'égard duquel l'administration n'est pas tenue de procéder à la recherche, à savoir:
2. ☐ Les revendications n<sup>os</sup> sont des revendications dépendantes et ne sont pas rédigées conformément aux dispositions de la deuxième et de la troisième phrases de la règle 6.4.a).
3. ☐ Les revendications n<sup>os</sup> sont des revendications dépendantes et ne sont pas rédigées conformément aux dispositions de la deuxième et de la troisième phrases de la règle 6.4.a).

### Cadre III Observations – lorsqu'il y a absence d'unité de l'invention (suite du point 3 de la première feuille)

L'administration chargée de la recherche internationale a trouvé plusieurs inventions dans la demande internationale, à savoir:

voir feuille supplémentaire

1. ☒ Comme toutes les taxes additionnelles ont été payées dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale porte sur toutes les revendications pouvant faire l'objet d'une recherche.
2. ☐ Comme toutes les recherches portant sur les revendications qui s'y prêtaient ont pu être effectuées sans effort particulier justifiant une taxe additionnelle, l'administration n'a sollicité le paiement d'aucune taxe de cette nature.
3. ☐ Comme une partie seulement des taxes additionnelles demandées a été payée dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur les revendications pour lesquelles les taxes ont été payées, à savoir les revendications n<sup>os</sup>.
4. ☐ Aucune taxe additionnelle demandée n'a été payée dans les délais par le déposant. En conséquence, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur l'invention mentionnée en premier lieu dans les revendications; elle est couverte par les revendications n<sup>os</sup>.

Remarque quant à la réserve

☐ Les taxes additionnelles étaient accompagnées d'une réserve de la part du déposant.

☒ Le paiement des taxes additionnelles n'était assorti d'aucune réserve.



SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDICUES SUR PCT/ISA/ 210

L'administration chargée de la recherche internationale a trouvé plusieurs (groupes d') inventions dans la demande internationale, à savoir:

1. revendications: 1-21

Procédé de synthèse de composition polyisocyanate comportant des acylurées qui utilise deux acides dont un acide fort et un acide moyen

---

2. revendications: 22-28

Composition isocyanate comportant acylurée

---

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR2004/003262

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1238993	A	11-09-2002	CA 2373887 A1	05-09-2002
			CN 1374294 A	16-10-2002
			DE 10110437 A1	19-09-2002
			JP 2003002873 A	08-01-2003
			US 2002123596 A1	05-09-2002
DE 1230778	B	22-12-1966	AT 263799 B	12-08-1968
			BE 681441 A	31-10-1966
			GB 1152915 A	21-05-1969
			NL 6607058 A	25-11-1966
			US 3517039 A	23-06-1970
US 4625052	A	25-11-1986	AU 564677 B2	20-08-1987
			AU 3811785 A	08-08-1985
			BR 8500412 A	10-09-1985
			CA 1248545 A1	10-01-1989
			DE 3403278 A1	01-08-1985
			EP 0157088 A1	09-10-1985
			ES 8601866 A1	01-03-1986
			JP 1711975 C	11-11-1992
			JP 4000482 B	07-01-1992
			JP 60188415 A	25-09-1985
GB 1515523	A	28-06-1978	BE 831844 A1	29-01-1976
			DE 2436741 A1	12-02-1976
			FR 2280662 A1	27-02-1976
			IT 1041044 B	10-01-1980
			JP 51037996 A	30-03-1976
			NL 7508984 A	03-02-1976

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR2004/003262A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
C08G18/78 C08G18/34 C07C273/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal; CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 238 993 A (BAYER AG) 11 September 2002 (2002-09-11)	1-5, 10
X	the whole document column 4, line 1 - line 36	22-24, 26
A	DE 12 30 778 B1 (FARBENFABRIKE BAYER AG) 22 December 1966 (1966-12-22)	1-6, 8, 10
X	* le document en entier, en particulier exemple 17 * column 5, line 10 - line 33	22, 23, 26, 27
A	US 4 625 052 A (K. KÖNIG ET AL) 25 November 1986 (1986-11-25) * exemples; revendications *	1-6, 8, 10
A	GB 1 515 523 A (BAYER AG) 28 June 1978 (1978-06-28) * exemples *	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*A\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 November 2005

Date of mailing of the international search report

22 DEC 2005

Name and mailing address of the ISA.

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bourgonje, A

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**